

Institut National Polytechnique
de Lorraine.
a*****

Agence de l'eau
Rhin-Meuse

Centre National
de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Supérieure
et des Industries Alimentaires
2, Avenue de la **Forêt** de Haye
54505 **Vandoeuvre-lès-Nancy**

d'Agronomie

Centre de **Pédologie** Biologique
17, rue de la Chapelle des Pauvres

54501 **Vandoeuvre-lès-Nancy**

ETAT DE CONTAMINATION DES EAUX DU CAPTAGE
DE SAINTE GENEVIEVE (54)
PAR DIFFERENTS PRODUITS PHYTOSANITAIRES

J-M. PORTAL, M. SCHIAVON

avec la collaboration de :

B. GERARD, M. BLOIN, T. OREL

Avril 1992

Etude financée par

l'Agence de l'eau Rhin-Meuse

ETAT DE CONTAMINATION DES EAUX DU CAPTAGE DE SAINTE GENEVIEVE (54) PAR DIFFERENTS PRODUITS PHYTOSANITAIRES



Depuis quelques années, de nombreux auteurs ont constaté une pollution quasi généralisée des nappes **phréatiques** situées en zone agricole. **Généralement**, ces constats sont établis à partir de l'analyse de prélèvements isolés et concernent d'une manière plus ou moins aléatoire les produits phytosanitaires utilisés en **quantités** massives sur les secteurs concernés (Croll et Fiwen, 1990). Les travaux menés en Lorraine par Thévenot (1990) ont permis, dans une certaine mesure, d'établir un lien entre les doses d'application de l'atrazine et sa concentration dans les eaux de captage. Mais ici encore, la relation repose sur l'analyse d'un seul prélèvement au cours de l'année et ne concerne qu'un seul produit. De ce fait, en l'absence de connaissances sur les flux de contamination des nappes, cette relation doit être confirmée par d'autres dosages et **vérifiée** pour des produits phytosanitaires différents et d'emploi est plus récent. En effet, on peut estimer que l'enrichissement en résidus s-triaziniques des nappes situées en zone de culture de maïs s'est **réalisé** régulièrement depuis **25-30** ans. L'eau captée actuellement traduit la mise en place d'un "équilibre". Il n'en est pas nécessairement de même pour des produits d'usage moins **régulier** et plus **récent**. Ceux-ci arrivent dans l'eau avec leur propre dynamique et peuvent être présents ou non, de manière sporadique dans l'eau évacuée au moment du **prélèvement**.

L'étude entreprise au niveau du captage de Sainte Geneviève avait pour objectif, d'une part la recherche régulière des résidus de matières actives particulièrement utilisées sur le **périmètre**, et d'autre part, tenter d'établir une relation entre les flux des produits xénobiotiques et ceux de substances plus mobiles et faciles à doser, telles que les nitrates ou le carbone organique hydrosoluble. Dans la mesure où il s'agit d'une nappe superficielle, une relation avec les **données** climatiques était également recherchée.

Ce suivi a débuté le 18 Mars 1991 avant tout apport **d'atrazine**, pour l'année 1991, sur les cultures de maïs du périmètre. Il s'est déroulé sur une période d'une année, avec une fréquence hebdomadaire.

En fonction de l'enquête menée par Thévenot (1990) sur ce **périmètre**, outre l'atrazine, les produits recherchés ont été les suivants : Dé-éthylatrazine, dé-isopropylatrazine, Isoproturon, Carbendazime, **Prochloraze** et Napropamide

MATERIEL ET METHODES

- Extraction des résidus

Un volume de 10 litres d'eau est régulièrement prélevé toutes les semaines. Il est immédiatement congelé puis lyophilisé et les **résidus** sont récupérés par du dichlorométhane. Après évaporation à sec du solvant, ils sont solubilisés dans 2 ml de **méthanol** en vue de leur dosage par chromatographie en phase gazeuse ou par HPLC.

- Dosages

a) L'atrazine et ses **métabolites** chlores

Le dosage de ces produits a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse. Les conditions de travail ont **été** les suivantes :

- Appareil : **Varian 3300**
- Détecteur: **TSD**
- Colonne : verre (**1,50 m**), NPGS 2% sur chromosorb G (60-80 mesh)
- Injecteur : **230°C**
- Détecteur : **250°C**
- colonne : **200°C**
- Gaz vecteur : **N₂, 30ml/mn**
- Hydrogène : **3,5ml/mn**
- Air: **280ml/mn**

Dans ces conditions de travail, des quantités **d'atrazine** de 1 ng, dans un volume de **2µl** injecté sont mesurables; ceci conduit aux limites de détections suivantes :

- inférieure à **0,1 µg.l⁻¹** pour l'**atrazine**
- **≈ 0,2 µg.l⁻¹** pour le dé-éthylatrazine
- **≈ 0,5 µg.l⁻¹** pour le dé-isopropylatrazine.

b) Isoproturon, **carbendazime**, prochloraze, napropamide

Pour le dosage de ces **matières** actives, nous avons fait appel à la chromatographie liquide haute **performance**. Les conditions de travail ont **été** les suivantes :

- colonne : **Kromasil C18**
- Phase éluante : acétonitrile-eau (**70/30**)
- Débit : **0,8 ml/mn**
- Détection : **220 nm**

Cette partie analytique a nécessité la mise au point des conditions de séparation (choix de la phase **éluante**, de la phase stationnaire de la colonne, etc..) et des limites de détection (spectres d'absorption en UV.) qui sont dans tous les cas inférieures à **0,1 µg.l⁻¹**.

c) Nitrates

Les dosages ont **été** effectués par chromatographie liquide ionique (Appareil Dionex) sauf pour la période allant du 27 novembre 91 au 20 janvier 92 pendant laquelle il a été fait appel à la **colorimétrie** en raison d'une panne de la chromatographie liquide.

d) Carbone organique soluble

Les dosages ont été effectués directement sur analyseur TCM 480 (Total **Carbon** Monitoring, Carlo Erba) par combustion au four fermé à 1020 °C, méthanisation du CO₂ forme et dosage par détecteur à ionisation de flamme. Seuil de détection **0,1 mg.l⁻¹**.

RESULTATS

Le tableau 1 présente les **résultats** des dosages effectués au cours des 53 semaines de suivi. On remarquera pour des produits mobiles comme les nitrates, une certaine stabilité dans les concentrations enregistrées (figure 1), tandis que pour le carbone soluble apparaît des fluctuations importantes, même en période sèche (déficit hydrique), alors que la nappe n'est que peu ou pas alimentée en eau (figure 2). On peut donc penser que les échantillons d'eau prélevés ne sont pas sensibles, du point de vue concentration des produits dosés, à la dilution par une arrivée d'eau récente. Leur teneur en résidus est le reflet d'un passé plus ou moins proche et probablement **supérieur** à une année. Ces données semblent montrer qu'une relation entre les variations de teneur en **résidus** des échantillons d'eau analysés et les données pluviométriques, qui influent sur leur transfert au moment du **prélèvement**, est peu probable.

- Atrazine et ses métabolites chlorés

Les valeurs présentées au tableau 1 nous montrent que 51 échantillons sur 53 se sont révélés contenir un niveau de résidus décelable à l'analyse. Les concentrations en atrazine fluctuent entre **0,03** et **0,34 µg.l⁻¹** avec une moyenne annuelle de **0,15 µg** par litre. C'est toutefois le **dé-éthylatrazine** qui constitue le polluant majeur, avec une concentration moyenne annuelle de **0,59 µg** par litre, soit 4 fois **supérieures** à celles de la molécule mère et pouvant atteindre 7 fois plus.

Ces données, représentées sous forme de graphique (figure 3), font apparaître, pendant toute la durée du suivi, une variations de concentration hebdomadaires pour les deux produits qui vont toujours dans le même sens, ce qui traduit la dépendance du dé-éthylatrazine (formé par métabolisme de **l'atrazine**) par rapport à la molécule mère. Ces concentrations présentent deux **maxima** : un le 22/7 et l'autre le 18/11.

Tableau 1: Ensemble des **données** concernant le suivi de l'état de contamination du captage de Sainte Geneviève

n° de la semaine	D a t e s	mg.l ⁻¹ NO ₃	mg.l ⁻¹ Carbone	µg.l ⁻¹ Atrazine	µg.l ⁻¹ Dé-éthyla	µg.l ⁻¹ Isoproturon	mm Précipitations
1	18/3/91	72,7	5,23	0,14	0,43	0,00	0,0
2	25/3	67,7	5,29	0,17	0,51	0,04	24,6
3	2/4	64,6	2,59	0,13	0,40	0,00	0,0
4	8/4	64,6	6,05	0,09	0,29	0,00	3,8
5	15/4	65,0	4,89	0,14	0,45	0,00	0,0
6	22/4	64,6	4,81	0,08	0,31	0,00	4,8
7	30/4	65,3	2,99	0,09	0,43	0,00	0,6
8		64,8	2,64	0,16	0,59	0,00	15,6
9	1 %	64,6	2,62	0,14	0,52	0,01	1,2
10	21/5	64,4	2,67	0,16	0,51	0,00	4,8
11	28/5	61,5	4,98	0,13	0,33	0,00	0,0
12	6/6	64,7	4,66	0,11	0,34	0,00	0,0
13	10/6	64,6	2,90	0,07	0,22	0,00	24,4
14	17/6	64,3	2,37	0,11	0,39	0,04	7,8
15	24/6	64,0	3,36	0,08	0,19	0,14	36,4
16	1/7	64,0	2,42	0,11	0,52	0,04	6,6
17	8/7	64,5	2,83	0,22	0,95	0,00	3,2
18	15/7	63,6	3,08	0,14	0,88	0,65	15,0
19	22/7	63,6	3,05	0,24	1,07	0,00	1,0
20	29/7	62,6	3,19	0,15	0,98	0,55	17,6
21	5/8	62,7	9,10	0,07	0,49	2,42	14,6
22	12/8	60,8	4,42	0,12	0,79	0,37	6,8
23	19/8	60,9	4,46	0,11	0,72	1,50	0,4
24	26/8	60,7	2,73	0,11	0,65	1,05	4,4
25	2/9	61,0	3,59	0,10	0,59	1,31	1,0
26	9/9	61,0	3,65	0,22	0,87	1,17	0,2
27	16/9	58,9	2,52	0,14	0,53	0,13	7,8
28	23/9	58,7	3,28	0,14	0,13	0,00	11,2
29	30/9	58,5	3,37	0,19	0,54	0,00	48,4
30	7/10	58,8	2,59	0,16	0,48	0,00	18,8
	14/10	63,6	3,67	0,14	0,50	0,41	7,2
31	21/10	59,3	2,92	0,00	0,00	0,00	20,6
32	28/10	62,8	3,33	0,10	0,00	0,00	6,4
33	4/11	44,5	2,73	0,00	0,00	0,00	24,0
34	12/11	45,3	2,57	0,03	0,00	0,00	31,4
35	18/11	44,3	3,20	0,28	1,56	0,00	32,6
36	25/11	44,7	3,29	0,25	1,00	0,97	1,8
37	2/12	45,1	3,06	0,11	0,41	15,30	0,0
38	9/12	45,2	3,69	0,33	0,62	0,00	0,0
39	16/12	45,3	3,30	0,12	0,41	0,00	4,0
40	20/12	45,4	4,78	0,09	0,33	0,00	32,8
41	30/12	46,2	4,25	0,18	1,12	0,37	15,8
42	6/1	46,2	4,27	0,17	0,85	4,40	0,4
43	13/1	46,2	4,16	0,27	1,32	0,00	10,2
44	20/1	48,5	2,86	0,25	0,86	0,02	8,2
45	27/1	59,7	2,98	0,22	0,76	0,37	0,0
46	3/2	59,3	3,41	0,26	0,86	0,94	1,2
47	10/2	59,6	2,81	0,19	0,70	0,06	11,0
48	17/2	59,2	2,95	0,19	0,74	0,38	22,8
49	24/2	60,3	2,90	0,20	0,71	0,59	0,0
50	2/3	60,3	2,82	0,22	0,95	0,93	2,1
51	9/3	61,5	3,41	0,16	0,60	0,00	0,4
52	16/3	61,2	2,54	0,34	0,8	2,03	32,5

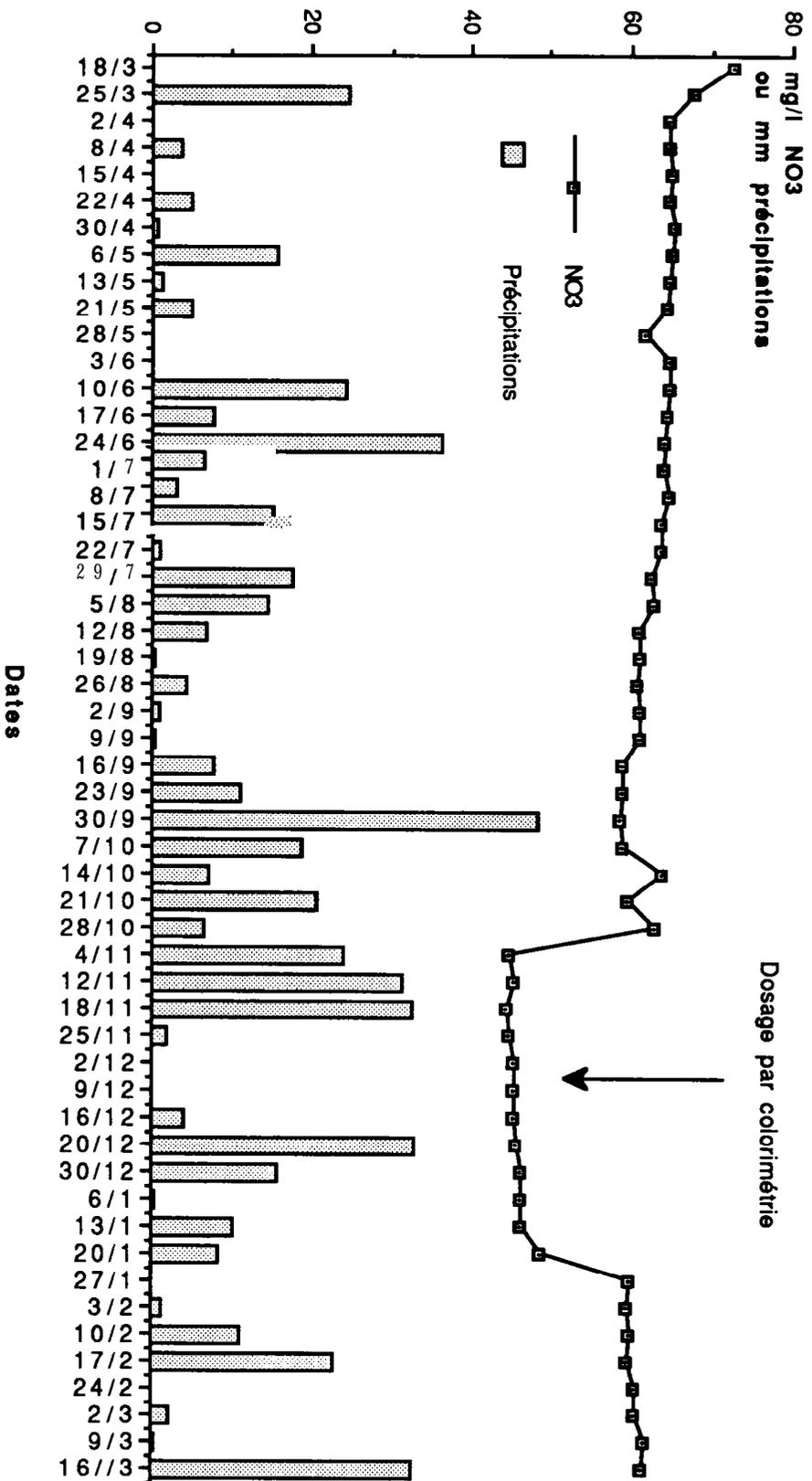


Figure 1 : Evolution de la teneur en NO₃ de l'eau du captage de Sainte Geneviève et précipitations enregistrées au cours du suivi.
(Station météorologique d'Amance - 54)

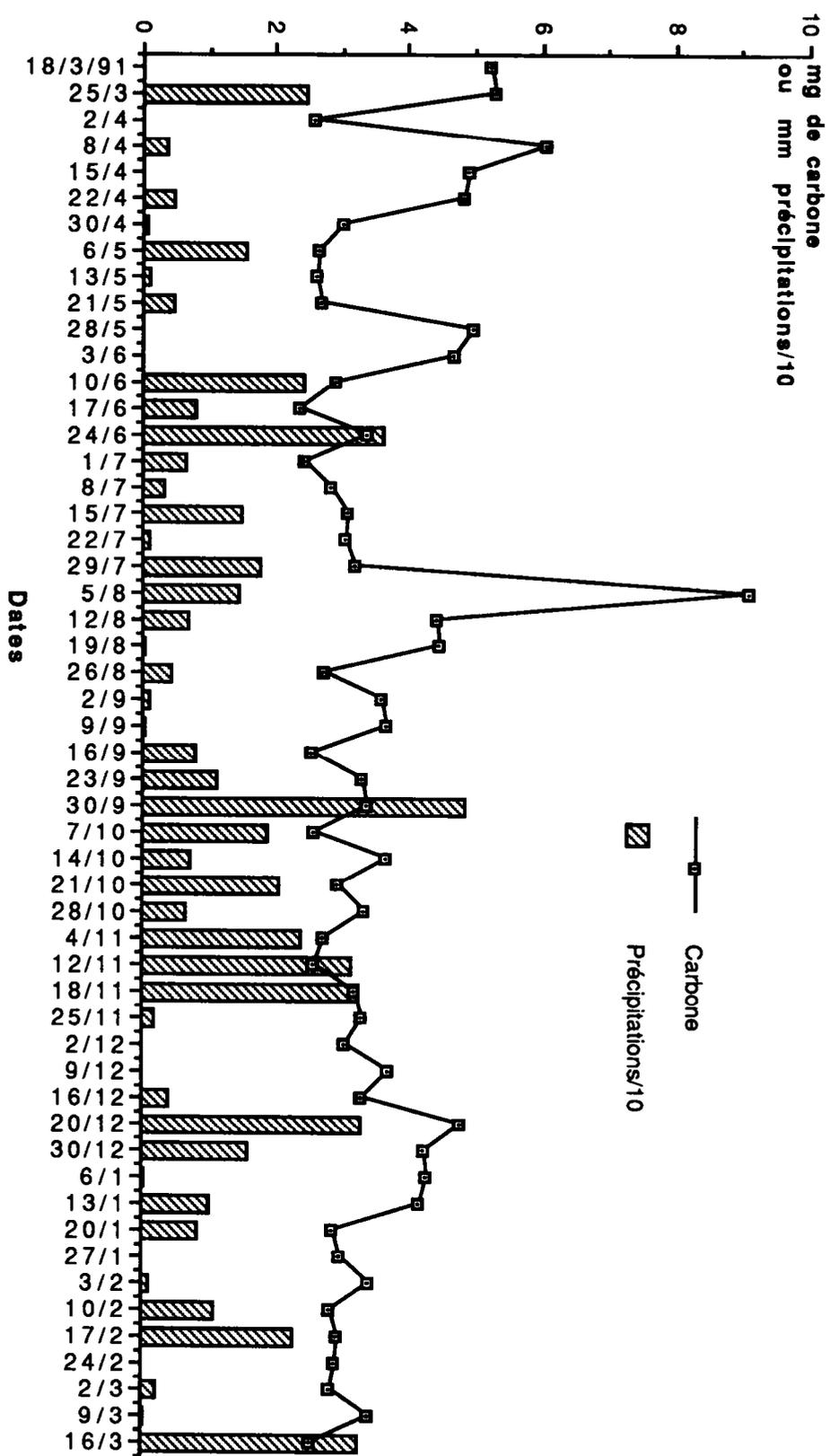


Figure 2 : Evolution de la teneur en carbone soluble de l'eau du captage de Sainte Geneviève et précipitations enregistrées au cours du suivi.
(Station météorologique d'Amance - 54)

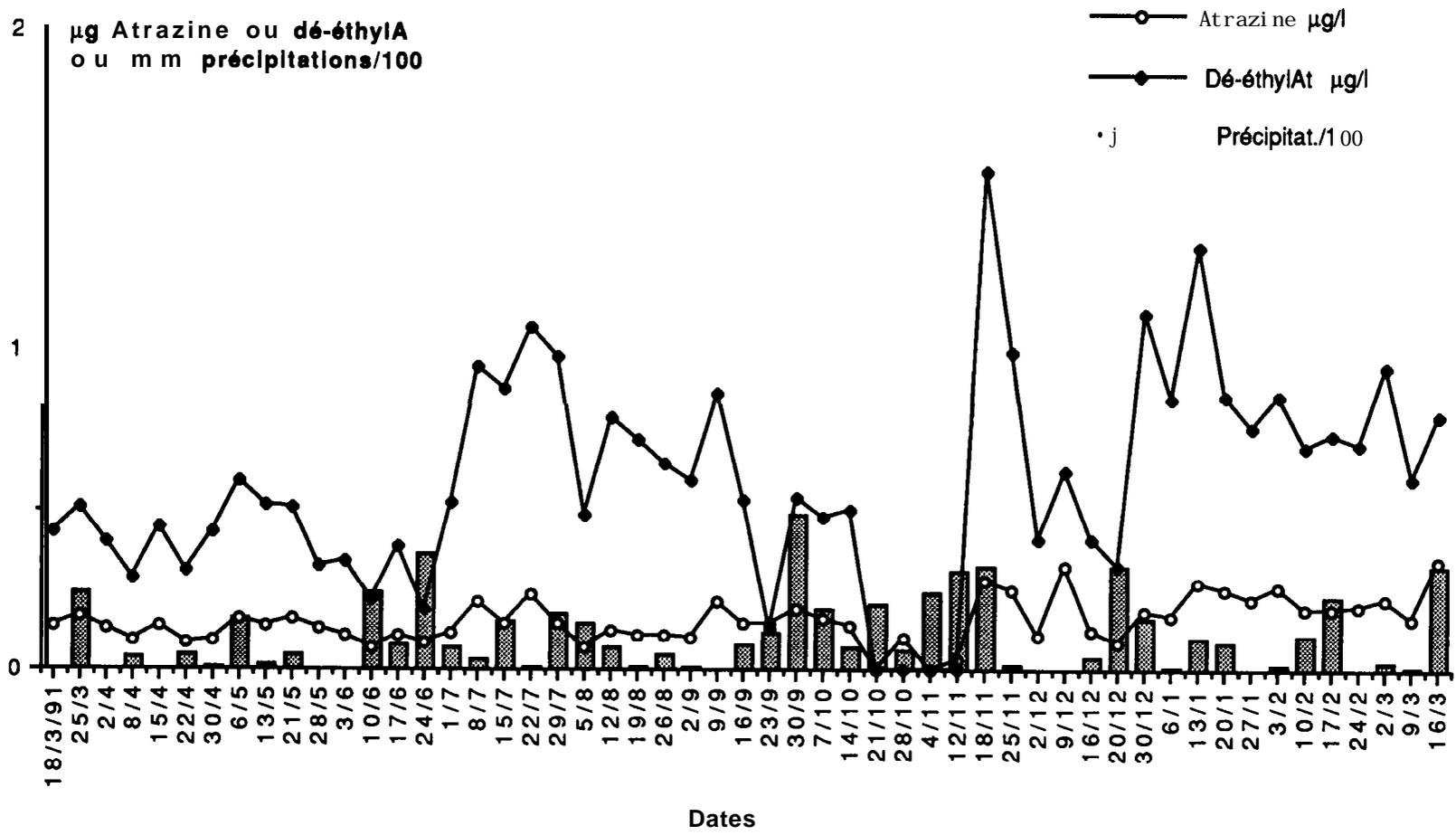


Figure 3 Evolution des teneurs en atrazine et dé-éthylatrazine de l'eau du captage de **S^{te} Geneviève** et **précipitations enregistrées** au cours du suivi.
 (Station météorologique d'**Amance** - 54)

Si on ne considère que les valeurs moyennes mensuelles (figure 4) on observe pour la **dé-éthylatrazine** une variation de grande amplitude au cours des **périodes** juillet-septembre et janvier-mars, alors que pour l'**atrazine** on constate de faibles variations de Mars à Octobre avec une augmentation sensible du mois **d'Octobre à Janvier**. Cette discordance dans l'évolution des concentrations des deux produits dans l'eau, est vraisemblablement due, pour partie, au facteur **biodégradation** qui commande la production de **dé-éthylatrazine**.

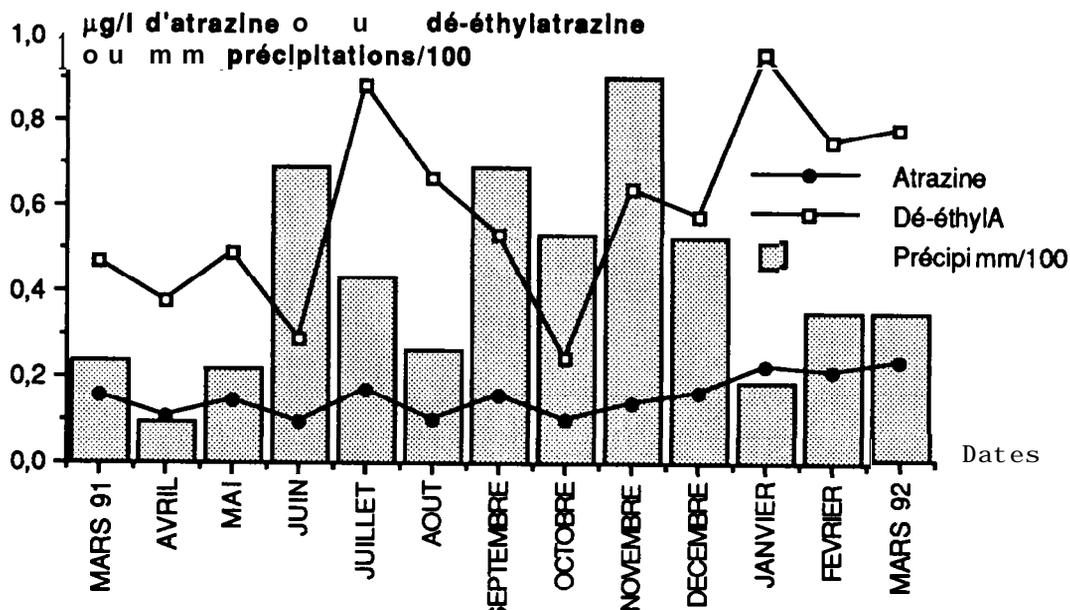


Figure 4 : Evolution des concentrations moyennes mensuelles en atrazine et dé-éthylatrazine des eaux du captage de Sainte Geneviève.

- L'isoproturon

Par rapport à l'atrazine, il s'agit ici d'un herbicide plus récent et dont l'emploi a débuté il y a environ une quinzaine d'années (mis sur le marché en 1974). C'est également un produit plus soluble dans l'eau (70 mg.l^{-1}) que l'atrazine mais moins persistant dans le sol.

Les résultats figurant au tableau 1 et représentés par les figures 5 et 6 montrent que ce produit est présent dans l'eau d'une manière discontinue. Les concentrations sont très variables et fluctuent entre $0,02$ et $15,3 \text{ µg}$ par litre. Grossièrement on peut distinguer 2 phases de présence d'isoproturon dans l'eau : juillet à septembre et novembre à février, qui sont à mettre en relation avec les pratiques agricoles, dans la mesure où cet herbicide peut être utilisé soit en traitement d'automne, soit plus accessoirement, en traitement de printemps. Etant donné les conditions relativement sèches rencontrées au cours de cette année de suivi (déficit hydrique), il paraît peu probable que ces deux phases de contamination soient liées à la pluviométrie qui les précèdent.

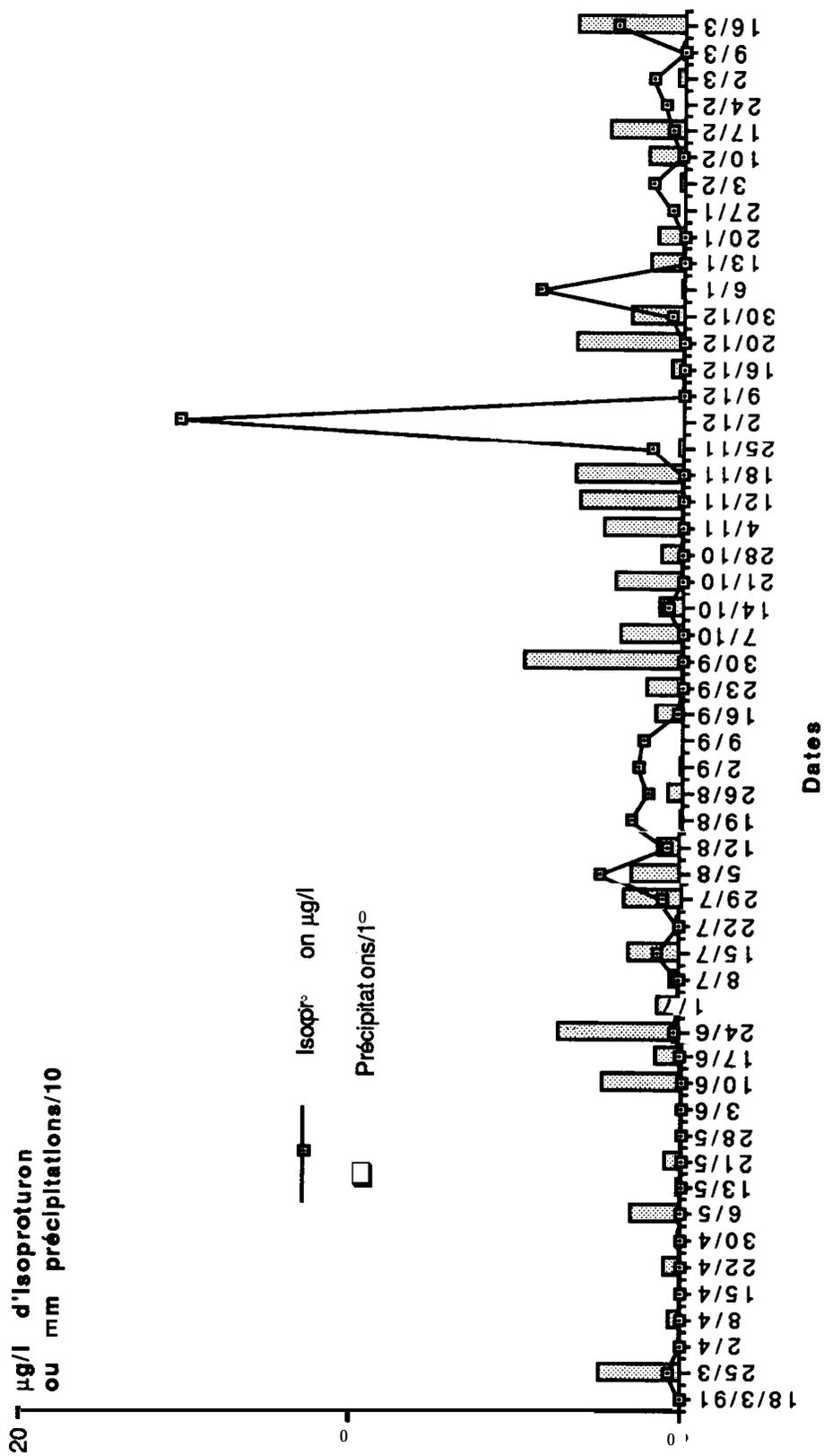


Figure 5 : Evolution de la teneur en isoproturon de l'eau du captage de Sainte Geneviève et précipitations enregistrées au cours du suivi.
(Station météorologique d'Amance - 54)

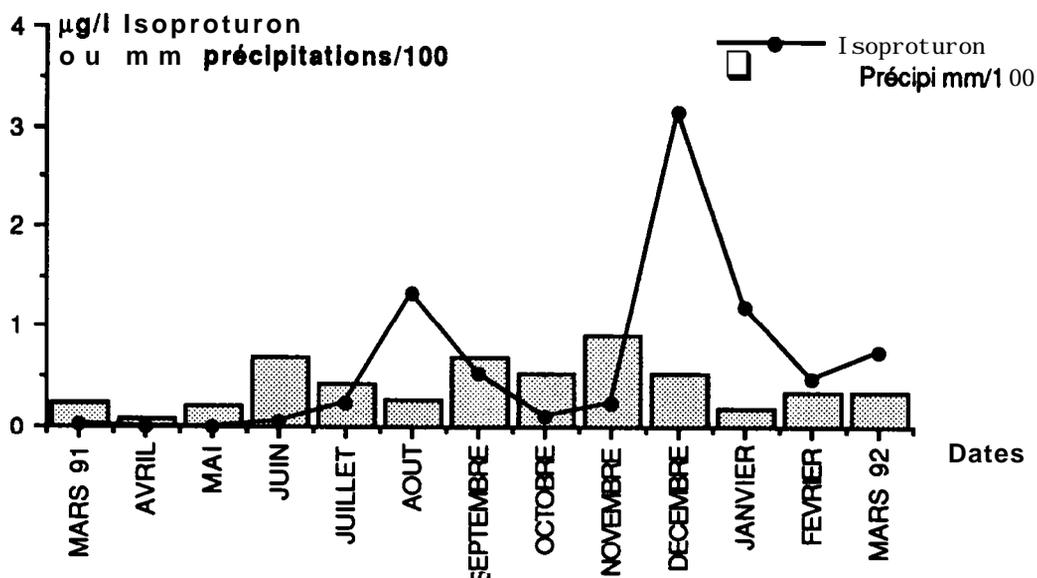


Figure 6: Evolution des concentrations moyennes mensuelles en isoproturon de eaux du captage de Sainte Geneviève.

- Dé-isopropylatrazine, Carbendazime, Prochloraze et Napropamide

Aucune trace de Carbendazime, Prochloraze et Napropamide n'a été décelée sur l'ensemble des échantillons analysés. L'absence de ces produits dans l'eau peut s'expliquer au moins de deux manières :

- d'emploi récents et bien retenus par le sol, ils ne sont pas encore parvenus jusqu'à la nappe, ou du moins dans le niveau d'eau de la nappe soumis au renouvellement.

- utilisés à faible dose, leur concentration dans les prélèvements est inférieur au seuil de détection.

Par contre, à diverses reprises, les chromatogrammes ont présenté une réponse positive pour le dé-isopropylatrazine. Cependant, dans aucun cas les quantités n'ont été mesurables, mais il faut souligner, d'une part que la limite de détection n'est pas satisfaisante ($0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$) et d'autre part il s'agit d'un métabolite qui conduit assez rapidement au dé-alkylatrazine, et qui, de ce fait, n'est jamais en quantités importantes ni dans le sol, ni dans les eaux de percolation.

CONCLUSION

Parmi les 7 produits phytosanitaires recherchés dans les eaux du point de captage de Sainte Geneviève, seulement 3 ont été détectés et dosés. Les résultats obtenus sur l'ensemble de l'année 1991-92 montrent une pollution continue pour ce qui concerne l'atrazine, et en particulier son principal métabolite le dé-éthylatrazine. Pour chacun des deux produits on dépasse le plus souvent la norme CEE.

La pollution de l'eau par l'isoproturon, herbicide particulièrement utilisé sur ce périmètre, semble se limiter à deux périodes distinctes dans l'année, qui pourraient être en relation, soit

avec une pluviométrie plus abondante qui **précède** l'arrivée du produit dans l'eau, soit avec les pratiques culturales qui conduisent à son utilisation à 2 moment différents du cycle **cultural** : desherbage d'automne ou de printemps. On remarquera que pour ce produit on peut atteindre des concentrations particulièrement **élevées**, jusqu'à 15 $\mu\text{g.l}^{-1}$. La précision du dosage mérite à ce stade d'être **vérifiée** par l'emploi de détecteurs plus performants ou plus spécifiques (TSD après **dérivation**).

La dynamique du flux de chacun des 5 produits dosés est particulière (**NO₃**, Carbone hydrosoluble, Atrazine, **dé-éthylatrazine** et Isoproturon). Aucune similitude de comportement ne paraît exister entre eux, si ce n'est entre le **NO₃** et l'atrazine, pour lesquels on remarque une certaine constance dans leur concentration dans l'eau. Il s'agit là de polluants anciens, qui ont peut-être atteint un équilibre.

Compte-tenu des diverses remarques déjà effectuées une relation entre le niveau de **résidus** dans l'eau et la **pluviométrie** paraît tout à fait hasardeuse, d'autant qu'on ne peut savoir si le collecteur peut évacuer directement l'eau libre issue de **précipitations récentes** ou s'il est alimenté par l'eau d'un niveau de la nappe non sensible aux perturbations **récentes**.

Enfin, tant pour le dé-éthylatrazine que pour l'isoproturon, on remarquera des variations importantes de leur concentration dans l'eau d'une semaine à l'autre. Ces variations pourraient être simplement dues à un espacement trop important dans le **prélèvement** des échantillons d'eau.

Comme pour toute étude menée sur le terrain, une année d'expérimentation est insuffisante pour dégager des relations, voire des tendances. Dans ce cas particulier il reste **malgré** tout un certain nombre de **paramètres** qui devront être précisés ou **déterminés** pour pouvoir **interpréter** les **résultats** obtenus ou à venir :

- vitesse de renouvellement de la nappe et délai d'alimentation
- position du collecteur par rapport à la nappe (**représentativité** de l'échantillon analysé par rapport à un événement pluvieux récent),
- dynamique des produits entre la surface du sol et **l'arrivée** dans la nappe (transfert et transformations). Ce dernier point ne pourra être **précisé** que par l'utilisation de **lysimètres**.